

RESIN FILM LAMINATED METAL PLATE**Publication number:** JP2002225186 (A)**Publication date:** 2002-08-14**Inventor(s):** IWASHITA HIROYUKI; FUJII YUKIHARU; HEÑMI YUSUKE**Applicant(s):** TOYO KOHAN CO LTD**Classification:**

- **international:** B32B15/09; B29C59/04; B32B15/08; B32B15/08; B29C59/04;
(IPC1-7): B29C59/04; B32B15/08; B29K33/04; B29K67/00;
B29K105/22; B29L7/00; B29L9/00

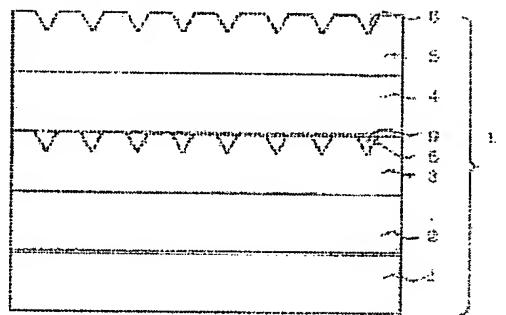
- **European:**

Application number: JP20010027011 20010202**Priority number(s):** JP20010027011 20010202**Also published as:** JP4068810 (B2)**Abstract of JP 2002225186 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin film laminated metal plate showing fabrication adhesion of a resin film, embossing fabircability, each better than a conventional metal plate covered with a polyvinylchloride resin film, and excellent surface properties such as water deterioration resistance,

fouling resistance, solvent resistance and the like.

SOLUTION: A metal plate has a resin layer composed of a polybutylene terephthalate and at least one layer of a resin other than the resin wherein the resin is laminated so that a half-width at 1,713 cm⁻¹ measured in the cross- section in the thickness direction of the resin layer composed of the polybutylene terephthalate by means of a Raman spectrometry is 18.0 to 23.5 cm⁻¹ for the surface side and 20.0 to 23.5 cm⁻¹ for the metal plate side.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-225186

(P2002-225186A)

(43)公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51)Int.Cl.⁷
B 3 2 B 15/08
// B 2 9 C 59/04
B 2 9 K 33:04
67:00
105:22

識別記号
1 0 4

F I
B 3 2 B 15/08
B 2 9 C 59/04
B 2 9 K 33:04
67:00
105:22

デマコード(参考)
1 0 4 Z 4 F 1 0 0
Z 4 F 2 0 9

審査請求 有 請求項の数28 O L (全 17 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-27011(P2001-27011)

(71)出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区四番町 2 番地12

(22)出願日 平成13年2月2日 (2001.2.2)

(72)発明者 岩下 寛之

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内

(72)発明者 藤井 行治

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内

(74)代理人 10006/183

弁理士 鈴木 郁男

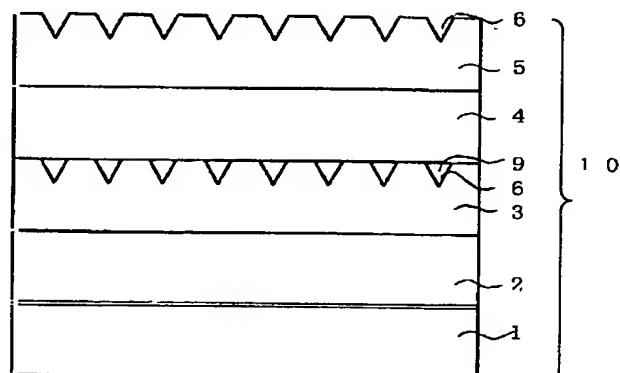
最終頁に統く

(54)【発明の名称】樹脂フィルム積層金属板

(57)【要約】

【課題】従来のポリ塩化ビニル樹脂フィルムを被覆した金属板と同等以上の樹脂フィルムの加工密着性、エンボス加工性、さらに耐水劣化性、耐汚染性、耐溶剤性などの表面物性に優れた樹脂フィルム積層金属板を提供する。

【解決手段】ポリブチレンテレフタレートからなる樹脂層と、少なくとも他の1種類以上の樹脂層からなる樹脂フィルムを積層した金属板において、ポリブチレンテレフタレートからなる樹脂層の厚さ方向の断面において、ラマン分光分析測定より求められる 1713 cm^{-1} における半価幅の値が、表面側で $18.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ で、金属板側で $20.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ となるように樹脂フィルムを積層する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリブチレンテレフタレートからなる樹脂層と、少なくとも他の1種類以上の樹脂層からなる樹脂フィルムを積層した金属板において、前記ポリブチレンテレフタレートからなる樹脂層の厚さ方向の断面において、ラマン分光分析測定より求められる 713 cm^{-1} における半価幅の値が、表面側（金属板と反対の側）で $18.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ で、金属板側で $20.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ であり、かつ半価幅の値が全体的傾向として表面側から金属板側へほぼ連続的に変化していることを特徴とする、樹脂フィルム積層金属板。

【請求項2】 前記樹脂フィルムが接着樹脂層、基材樹脂層、印刷層、表面樹脂層が金属板と接する側から順次積層された樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項3】 前記樹脂フィルムが基材樹脂層、印刷層、表面樹脂層が金属板と接する側から順次積層された樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項4】 前記樹脂フィルムが接着樹脂層、基材樹脂層、表面樹脂層が金属板と接する側から順次積層された樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項5】 前記樹脂フィルムが基材樹脂層、表面樹脂層が金属板と接する側から順次積層された樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項6】 前記樹脂フィルムが接着樹脂層、基材樹脂層が金属板と接する側から順次積層された樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項7】 前記ポリブチレンテレフタレート樹脂層が基材樹脂層であることを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項8】 ポリブチレンテレフタレートの固有粘度IVが $1.0\sim2.0$ であることを特徴とする請求項7に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項9】 基材樹脂層が着色顔料を混練してなることを特徴とする請求項2～8のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項10】 前記表面樹脂層がポリエステル樹脂からなることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項11】 前記ポリエステル樹脂が二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、変性ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリカーボネートあるいはポリエチレンナフタレートであることを特徴とする請求項10に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項12】 前記ポリブチレンテレフタレート樹脂が表面樹脂層であることを特徴とする請求項11に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項13】 前記表面樹脂層がポリアリレートあるいはアクリル系樹脂からなる、請求項2～5のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項14】 前記表面樹脂層にエンボス加工が施されていることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項15】 前記表面樹脂層に鏡面仕上加工が施されていることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項16】 前記表面樹脂層の上にさらに艶調整層を設けていることを特徴とする請求項2～5または14のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項17】 前記印刷層が絵柄印刷層もしくはベタ印刷層からなることを特徴とする請求項2または3に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項18】 前記印刷層がベタ印刷層とその上に設けられた絵柄印刷層とからなることを特徴とする請求項2または3に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項19】 前記基材樹脂層がエンボス加工を施され、該エンボス加工により形成されたエンボス凹部にインキが充填されてなる印刷層を有することを特徴とする請求項2または3に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項20】 前記基材樹脂層にエンボス加工が施されていることを特徴とする請求項6に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項21】 前記基材樹脂層に鏡面仕上加工が施されていることを特徴とする請求項6に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項22】 前記基材樹脂層の上にさらに艶調整層を設けていることを特徴とする請求項6または20に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項23】 前記接着樹脂層がポリエステル樹脂からなることを特徴とする請求項2、4、6のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項24】 前記ポリエステル樹脂が変性ポリエチレンテレフタレートあるいは変性ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項23に記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項25】 前記樹脂フィルムの前記金属板と接触する樹脂層の樹脂成分中にアイオノマー樹脂成分を1～50重量%含有していることを特徴とする請求項1～24のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項26】 前記樹脂フィルムと前記金属板とを間に接着剤を介して積層してなることを特徴とする請求項1～25のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項27】 前記金属板が亜鉛めっき鋼板、亜鉛－アルミニウム合金めっき鋼板またはステンレス鋼板であ

ることを特徴とする請求項1～26のいずれかに記載の樹脂フィルム積層金属板。

【請求項28】 請求項1～27に記載の樹脂フィルム積層金属板の樹脂フィルムのエンボス加工において、樹脂フィルムを加熱し、エンボスロールを用いてエンボス凹部を形成させた後、1秒以内に50℃以下まで冷却することを特徴とする樹脂フィルム積層金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧板積層用印刷樹脂フィルムおよびその樹脂フィルムを積層した化粧板に関し、より詳しくは電気冷蔵庫のドア、エアコンカバー等の家庭電化製品の外装や鋼製家具、エレベータ、建築物等の内装のように、特に意匠性を要求される用途に適した樹脂フィルム積層金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種家具類や建築内装材等に使用される化粧金属板としては、(1)基材となる樹脂層に通常の方法を用いて印刷を施し、印刷層の表面保護のために、アミノアルキッド樹脂、ウレタン樹脂等のコート層を設けた樹脂フィルム、(2)基材となる樹脂層に印刷を施した後、透明な二軸延伸ポリエステルフィルムを接着剤層を介して積層した樹脂フィルム、(3)ポリ塩化ビニルフィルムの上に通常の方法を用いて印刷を施した後、透明なポリ塩化ビニルフィルムや二軸延伸ポリエステルフィルム、などを亜鉛めっき鋼板などの金属板に接着剤を介して積層した樹脂フィルム積層金属板などが知られている。

【0003】しかしながら、上記(1)の化粧フィルムを積層した化粧板は、化粧フィルムの強度が不十分であるため、加工時に樹脂フィルムが割れたり、コーナー部のインキが剥離し易いという問題があり、加工用途には適していない。(2)の樹脂フィルムを積層した化粧金属板は、耐汚染性、耐溶剤性などの表面物性には優れているが、表面フィルムの柔軟性に乏しく、軟化温度が高いためエンボス加工を施す場合、エンボスが入り難い。

(3)の樹脂フィルムを積層した化粧金属板は、ポリ塩化ビニルフィルムが用いられているため、耐汚染性、耐溶剤性などの表面物性が劣り、また焼却して廃棄処理する際に、塩化水素ガスのような有毒ガスおよびそれに起因する有害物質が発生して環境を汚染したり、焼却する際に焼却炉を傷めたりするおそれがあるなどの問題を抱えている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決することを目的として、樹脂フィルムの加工性および密着性、エンボス加工性、さらに耐汚染性、耐溶剤性などの表面物性に優れた樹脂フィルム積層金属板を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリブチレンテレフタレートからなる樹脂層と、少なくとも他の1種類以上の樹脂層からなる樹脂フィルムを積層した金属板において、前記ポリブチレンテレフタレートからなる樹脂層の厚さ方向の断面において、ラマン分光分析測定により求められる 1713 cm^{-1} における半価幅の値が、表面側(金属板と反対の側)で $18.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ で、金属板側で $20.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ であり、かつ半価幅の値が全体的傾向として表面側から金属板側へほぼ連続的に変化していることを特徴とする樹脂フィルム積層金属板に関する。本発明の樹脂フィルム積層金属板において、前記樹脂フィルムが接着樹脂層、基材樹脂層、印刷層、表面樹脂層が金属板と接する側から順次積層された樹脂フィルムであること、または前記樹脂フィルムが基材樹脂層、印刷層、表面樹脂層が金属板と接する側から順次積層された樹脂フィルムであること、ができる。

【0006】さらに、本発明の樹脂フィルム積層金属板では、前記基材樹脂層が上記のラマン分光特性値を有するポリブチレンテレフタレートからなっているのがよく、またこのポリブチレンテレフタレートの固有粘度IVが $1.0\sim2.0$ であることが好ましく、またこの基材樹脂層が着色顔料を混練してなるものでもよい。

【0007】さらにまた、本発明の樹脂フィルム積層金属板では、前記表面樹脂層がポリエステル樹脂からなっているのがよく、ここで前記ポリエステル樹脂は二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、変性ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリカーボネートあるいはポリエチレンナフタレートであるのがよい。表面樹脂層を形成するポリブチレンテレフタレートは、上記のラマン分光特性値を有するポリブチレンテレフタレートであってもよく、ここでこのポリブチレンテレフタレートは固有粘度IVが $1.0\sim2.0$ であるものが好ましい。また、前記表面樹脂層はポリアリレートあるいはアクリル系樹脂からなっていてもよく、前記表面樹脂層にエンボス加工が施されていてもよく、また前記表面樹脂層に鏡面仕上加工が施されていてもよい。さらにまた、前記表面樹脂層の上にさらに艶調整層が設けられていてもよい。

【0008】さらに、本発明の樹脂フィルム積層金属板では、前記印刷層が絵柄印刷層もしくはベタ印刷層からなることができ、また前記印刷層がベタ印刷層とその上

に設けられた絵柄印刷層とからなることができる。また、前記基材樹脂層がエンボス加工を施され、該エンボス加工により形成されたエンボス凹部にインキが充填されてなる印刷層を有することもできる。

【0009】また、基材樹脂層が最表層となる本発明の樹脂フィルム積層金属板では、前記基材樹脂層にエンボス加工が施されていてもよく、或いは前記基材樹脂層に鏡面仕上加工が施されていてもよい。また、前記基材樹脂層の上にさらに艶調整層を設けることもできる。

【0010】さらに、本発明の樹脂フィルム積層金属板では、前記接着樹脂層がポリエステル樹脂からなるのがよく、ここで接着層となるポリエステル樹脂は変性ポリエチレンテレフタレートあるいは変性ポリブチレンテレフタレートであることが好ましい。

【0011】さらにまた、本発明の樹脂フィルム積層金属板では、前記樹脂フィルムの前記金属板と接触する樹脂層の樹脂成分中にアイオノマー樹脂成分を1～50重量%含有させることができが好ましい。前記樹脂フィルムと前記金属板とを、間に接着剤を介して積層するのがよい。また、前記金属板は亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板またはステンレス鋼板であることが好ましい。

【0012】本発明によればまた、上記の樹脂フィルム積層金属板の樹脂フィルムのエンボス加工において、樹脂フィルムを加熱しエンボスロールを用いてエンボス凹部を形成させた後、1秒以内に50°C以下まで冷却することを特徴とする樹脂フィルム積層金属板の製造方法が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者等は、焼却時に有毒ガスおよびそれに起因する有害物質が発生して環境を汚染するおそれがあるポリ塩化ビニル樹脂フィルムに置き換わる、樹脂フィルムの加工性および密着性、エンボス加工性、さらに耐水劣化性、耐汚染性、耐溶剤性などの表面物性に優れた樹脂フィルム積層金属板について鋭意検討した。その結果、樹脂フィルムの強度、加工性、柔軟性などのエンボス加工性、溶剤や水に対する耐久性などの物性は、樹脂層、特に基材樹脂層の結晶化度、特に結晶化速度の大きいポリブチレンテレフタレート、もしくはポリブチレンテレフタレートを含む樹脂層の結晶化度により大きな影響を受けることが判明した。

【0014】従来、樹脂フィルムの結晶化度は、密度勾配管法やX線回折法を用いて測定していたが、いずれも樹脂フィルム全体の結晶化度を測定するもので、金属板に積層した後の樹脂フィルムの全体の結晶化度を評価することのみ可能であり、厚さ方向の任意の微小部分の結晶化度を評価することは不可能であった。本発明者は、微小部分の物性の評価が可能なラマン分光分析法を用い、レーザ光をポリブチレンテレフタレートのフィルムに照射して得られる 1713 cm^{-1} におけるラマンス

ペクトルの強度（半価幅）とポリブチレンテレフタレートの結晶化度とに図11に示すような相関性があることに着目し、金属板に積層したポリブチレンテレフタレートフィルムの厚さ方向の樹脂の微小部分のラマンスペクトルの強度を測定した。

【0015】その結果、図12に示すように、金属板側に近いほど 1713 cm^{-1} におけるラマンスペクトルの半価幅が大きく、すなわち結晶化度が小さく、しかも金属板側に遠い表層側ほどラマンスペクトルの半価幅が小さい、すなわち結晶化度が大きく、厚さ方向で結晶化度の勾配が生じていることが判明した。すなわち、ラマン分光分析測定法を用いて薄い樹脂フィルムの厚さ方向断面の任意の部位における結晶化度を評価することが可能であることが判明した。そこで、種々の条件で樹脂フィルムを金属板に積層し、積層後のポリブチレンテレフタレート層をラマン分光分析し、厚さ方向における 1713 cm^{-1} におけるラマンスペクトルの半価幅を測定し、結晶化度の勾配を測定し、結晶化度の勾配と樹脂フィルムの強度、加工性、柔軟性等の物性やエンボス加工性との関連性を調査した。その結果、ポリブチレンテレフタレート層の加工性などの物性やエンボス加工性を満足するために最適な半価幅の勾配、すなわち金属板側と最表面側のそれぞれにおける最適な半価幅が判明した。またその結果に基づいて、エンボス模様が鮮明な優れた意匠性を有する樹脂フィルム積層金属板を得ることが可能になった。

【0016】すなわち、樹脂フィルム積層金属板をポリブチレンテレフタレートからなる樹脂層と少なくとも他の1種類以上の樹脂層を金属板に積層してなる樹脂フィルム積層金属板とし、金属板に積層した後のポリブチレンテレフタレートの厚さ方向の断面において、表面側から金属板側へ結晶化度が一定範囲内で連続的に変化しており、結晶化度を示す値として、ラマン分光分析測定より求められる 1713 cm^{-1} における半価幅の値が、表面側（金属板と反対の側）で $18.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、金属板側で $20.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、しかも全体的傾向として表面側から金属板側へほぼ連続的に変化した状態とすることが、本発明の目的の達成に有効であることが判明した。

【0017】ポリブチレンテレフタレートのラマン分光分析測定は以下のようにして行う。樹脂フィルム積層金属板の厚さ方向の断面を研磨した後、ポリブチレンテレフタレート層について、金属板側から最表層側に向かって $5\mu\text{m}$ 毎にアルゴンレーザー光を照射し、レーザー照射部より $1\mu\text{m}$ の球状の範囲について、 $C=0$ 伸縮振動に伴う波数 1713 cm^{-1} におけるラマン散乱光のピークを、ラマン分光分析装置（日本電子（株）製顕微ラマン分光システム [JRS-SYSTEM 3000]）を用いて図10に示すピークとして測定する。次いで、得られたスペクトルを解析ソフトウェア（日本電子（株）

製解析ソフトウェア: WiRE [Windows Raman Environment])を用いて、バックグラウンドの除去を行った後、 1713 cm^{-1} のピークについて、GaussianとLorentzの混合関数を用いてフィッティングを行い、フィッティングされたカーブについて、その半価幅を読み取る。ポリブチレンテレフタレートの場合、 1713 cm^{-1} 付近には他のピークは無く、目的のピークについてのみ解析を行うことができる。このようにして、樹脂フィルム積層金属板に積層されたポリブチレンテレフタレート層の金属板側、および表面側の半価幅を読みとることができる。

【0018】以下に本発明についてその内容を説明する。図中の1は金属板、2は接着樹脂層、3は基材樹脂層、4は印刷層、4aはベタ印刷層、4bは絵柄印刷層、5は表面樹脂層、6はエンボス凹部、7は鏡面仕上面、8は艶調整層、9はエンボス凹部6にワイピング法を用いて充填してなるインキ、10は樹脂フィルム積層金属板、12は接着剤をそれぞれ表している。図1に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の下層に接着樹脂層2を設け、上層側表面に選択的にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成させ、ワイピング印刷を施してインキ9をエンボス凹部6に充填した後、印刷層4を設け、片面に選択的にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成させた表面樹脂層5を積層してなる4層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。図2に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の下層に接着樹脂層2を設け、上層側表面に選択的にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成させ、ワイピング印刷を施してインキ9をエンボス凹部6に充填した後、ベタ印刷層4aと絵柄印刷層4bからなる印刷層4を設け、片面に選択的に鏡面加工を施した鏡面仕上げ面7を形成させた表面樹脂層5を積層してなる4層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。

【0019】図3に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の上層側表面に選択的にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成させ、ワイピング印刷を施してインキ9をエンボス凹部6に充填した後、ベタ印刷層4aと絵柄印刷層4bからなる印刷層4を設け、表面樹脂層5を積層してなる3層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。図4に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の下層に接着樹脂層2を設け、上層に選択的にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成させ、さらにその上層にエンボス凹部6を消失させない程度に艶調整層8を設けた表面樹脂層5を積層してなる4層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。

【0020】図5に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の上層側表面に選択的にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成させ、ワイピング印刷を

施してインキ9をエンボス凹部6に充填した後、表面樹脂層5を積層してなる2層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。図6に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の下層に接着樹脂層2を設け、上層側表面に選択的にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成させてなる2層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。図7に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の下層に接着樹脂層2を設け、上層側表面に選択的に鏡面加工を施した鏡面仕上げ面7を形成させてなる2層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。図8に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の下層に接着樹脂層2を設け、さらにその上層にエンボス凹部6を消失させない程度に艶調整層8を設けてなる3層の樹脂フィルムを金属板1に積層したものである。

【0021】図9に示す樹脂フィルム被覆金属板の例は、基材樹脂層3の上層に表面樹脂層5を積層してなる2層の樹脂フィルムを、選択的に接着剤12を介して金属板1に積層したものである。以上の図1～9に示す樹脂フィルム積層金属板10において、基材樹脂層3は上記のポリブチレンテレフタレートで構成されていることが好ましい。

【0022】本発明に用いられる基材樹脂層3としては、上記のように樹脂フィルムを積層した金属板の基材樹脂層3の厚さ方向の断面において、ラマン分光分析測定より求められる 1713 cm^{-1} における半価幅の値が、表面側（金属板と反対の側）で $18.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ で、金属板側で $20.0\sim23.5\text{ cm}^{-1}$ であり、かつ半価幅の値が全体的傾向として表面側から金属板側へほぼ連続的に変化している前記ポリブチレンテレフタレートであることが好ましい。表面側の半価幅の値が 18.0 cm^{-1} 未満の場合には、樹脂の結晶化度が高くなりすぎて柔軟性にも欠けるようになり、加工性などに劣る。一方、 23.5 cm^{-1} を超えると、ほとんど非晶状態に近い樹脂層となるため、十分に深いエンボス凹部が得られなくなる上に、樹脂層の耐透過性が乏しくなり、耐溶剤性や耐水経時性が不良となる。金属板側の半価幅の値が 20.0 cm^{-1} 未満の場合には、他の樹脂層や金属板に対する接着力が乏しくなり、加工時に剥離しやすくなる。一方、 23.5 を超えると、樹脂層の耐透過性が乏しくなり、耐溶剤性や耐水経時性が不良となる。樹脂層の厚さは $50\sim80\mu\text{m}$ の厚さであることが好ましい。また、樹脂の固有粘度（IV値）は $1.0\sim2.0$ であることが好ましいが、固有粘度は製膜性の面から 1.5 以下、耐水経時性（耐水劣化性）の面から 1.2 以上であることがより好ましい。また、押出機を用いて製膜する際に、着色顔料を混練して着色樹脂層としてもよい。

【0023】また、基材樹脂層3にエンボス加工を施してエンボス凹部6を形成した後、ワイピング法を用い

て、エンボス凹部6にインキ9を充填してなるワイピング印刷層を設ける際に、ワイピング印刷用のエンボス凹部6に充填されるインキ9としては、塗料もしくはインキが用いられる。例えば、天然樹脂またはその変成樹脂類、セルロース誘導体類、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等の合成樹脂類をビヒクルの構成材料とし、ビヒクル中に着色顔料、体质顔料等を添加して成る塗料もしくはインキが用いられる。使用されるビヒクルとしてはウレタン2液硬化型のものが好適に用いられる。ワイピング法としては、ドクターブレード法、ロールコート法など、従来から使用されているワイピング法のいずれによってもよい。

【0024】また、基材樹脂層3は、図6～8に示すように、最表面層として用いてもよい。その場合、図6に示すように、表面にエンボス加工を施してエンボス凹部6を設けてもよいし、図7に示すように、表面に鏡面加工を施して鏡面仕上げ面7を形成させてもよい。さらに、図8に示すように、表面にエンボス加工を施してエンボス凹部6を設けた後、その上層にエンボス凹部6を消失させない程度に艶調整層8を設けてもよい。

【0025】艶調整層8は、無色透明であっても、または着色透明であっても、さらに艶消しの透明であってもよく、樹脂フィルム積層金属板10の表面の光沢度を調整するために設けるものであるが、表面保護層としての役割も兼ねる。艶調整層8は、適宜のビヒクルを用いた塗料を塗布することにより形成することができる。ビヒクルとしてはフェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン系樹脂などの熱硬化性樹脂の1種または2種以上の混合樹脂を用いることができる。艶調整層8を形成する塗料には、通常適量の艶消剤を分散させて所望の光沢度を付与しているが、艶消剤としては、マイカ、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、ケイソウ土、ケイ砂、シラスバーレーンなどが用いられる。上記塗料の塗布方法としては、グラビアコート、ロールコート、エアナイフコートなど、公知の塗布方式を用いることができる。

【0026】表面樹脂層5としては、ポリエステル樹脂、ポリアリレート、アクリル樹脂のいずれかの樹脂層であることが好ましい。ポリエステル樹脂としては、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレートのいずれかであることが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、変性ポリブチレンテレフタレートであることが好ましく、選択的に表面にエンボス加工を施す場合は、特にポリブチレンテレフタレート、中でも基材樹脂層3と同様のポリブチレンテレフタレートがより好ましい。

【0027】上記の変性ポリエチレンテレフタレートおよび変性ポリブチレンテレフタレートを構成する材料の一例としては、以下の組成を有する共重合ポリエステル

樹脂などが好適に用いられる。すなわち、樹脂を形成するソフトセグメントとして、ポリエチレンゴリコール、ポリテトラメチレンゴリコールなどのポリオキシアルキレンゴリコール、あるいはポリヒドロプロラクトン、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などのHOOC-R-COOH(式中、Rは2価の脂肪族炭化水素基である)の分子構造を有する脂肪酸ジカルボン酸と、脂肪族および/または脂環族ジオールからなる脂肪族ポリエステルなどが好適に用いられる。

【0028】また、樹脂を構成するハードセグメントとしては、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、シクロヘキサンジメチレンシクロヘキサンジカルボキシレート、ブチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートなどの芳香族および/または脂環族エステルユニットから選ばれた少なくとも一つから構成されていることが好ましい。

【0029】さらに、アルコール成分として、1,4ブタンジオール残基を含有していることが耐溶剤性の点で好ましく、共重合ポリエステルを形成する全アルコール成分に占める1,4ブタンジオール残基が40モル%以上、65モル%以下であることが好ましい。

【0030】上記の樹脂の好ましい例として、エチレンテレフタレート：80～95モル%、エチレンイソフタレート：5～20モル%からなるエチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合ポリエステル、またはブチレンテレフタレート：75～90モル%、ブチレンイソフタレート：10～25モル%からなるブチレンテレフタレート/ブチレンイソフタレート共重合ポリエステルを挙げることができる。

【0031】表面樹脂層を構成するアクリル樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体のいずれかであることが好ましい。

【0032】これらの表面樹脂層5の厚さは20～50μmであることが好ましい。また基材樹脂層3と同様、選択的に図1に示すように表面にエンボス凹部6を設けてもよいし、図2に示すように表面に鏡面仕上げ面7を形成させてもよい。さらに図4に示すように表面にエンボス凹部6を設けた後、その上層にエンボス凹部6を消失させない程度に艶調整層8を設けてもよい。

【0033】印刷層4は基材樹脂層3と表面樹脂層5の間に選択的に設けられる。印刷層4は、下層となる基材樹脂層3の全面を隠蔽するベタ印刷層4a、または木目、石目、天然皮革の表面柄、布目、抽象柄などの模様を表現した絵柄印刷層4b、もしくはベタ印刷層4aを印刷下地とし、その上に絵柄印刷層4bを重ねて意匠性を向上させる、いずれの構成としてもよい。印刷層4は基材樹脂層3と表面樹脂層5の熱接着性を付与する層でもある。印刷層4を形成するインキのビヒクルとして

は、例えばニトロセルロース、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリエステルウレタン樹脂などの公知のものが使用できるが、なかでも密着及び熱接着性の両観点からニトロセルロースアルキド樹脂系インキが好ましい。

【0034】接着樹脂層2は、金属板1と多層の樹脂フィルムの接着強度が特に要求される場合に基材樹脂層3の下層として設けられる。接着樹脂層2としてはポリエステル樹脂フィルムを用いることが好ましく、表面樹脂層5として選択的に用いられる変性ポリエチレンテレフタレートまたは変性ポリブチレンテレフタレートを用いることがより好ましい。なかでも、エチレンテレフタレート：80～95モル%、エチレンイソフタレート：5～20モル%からなるエチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合ポリエステルまたはブチレンテレフタレート：75～90モル%、ブチレンイソフタレート：10～25モル%からなるブチレンテレフタレート／ブチレンイソフタレート共重合ポリエステルを用いることが特に好ましい。

【0035】さらに、金属板1と多層樹脂フィルムとのより強力な接着強度が要求される場合には、金属板1と接する接着樹脂層2または基材樹脂層3の樹脂成分の一部にアイオノマー樹脂成分を含有させると良好な接着強度が得られる。この場合、アイオノマー樹脂成分をそれぞれ樹脂成分の全体の1～50重量%とすることが好ましい。

【0036】またさらに、図9に示すように、接着樹脂層2の替わりに、または接着樹脂層2と併用し、金属板1と多層樹脂フィルムとの間に接着剤12を介在させて接着させてもよい。接着剤12としては、一般的な接着剤、例えば、ポリエステル樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、エチレンビニルアセテート樹脂系、尿素樹脂系、ウレタン樹脂系などのエマルジョン型接着剤が、火気に対して安全で、臭気もなく、価格的にも安価なため好ましく用いられる。

【0037】金属板1としては、例えば、鋼板、アルミニウム合金板、亜鉛や亜鉛合金をめっきした亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板、ステンレス鋼板などの金属板を用いることができる。また用途によっては、木材単板、木材合板、パーティクルボード、MDF等の木質板、石膏ボード、珪酸カルシウムボード、石綿スレートボードなどの無機質からなるボードも適用することができる。

【0038】図1に示す樹脂フィルム積層金属板10は、次のようにして作成することができる。すなわち、押出機により加熱溶融した接着樹脂層2を構成する樹脂と基材樹脂層3を構成する樹脂をTダイから共押出しし、エンボス加工を施したキャスティングロール面に基材樹脂層3が当接するように押出して片面にエンボス凹部6を有する基材樹脂層3と接着樹脂層2からなる2層

フィルムを製膜する。引き続き、前記基材樹脂層3のエンボス凹部6が形成された面にワイピングによりエンボス凹部6にインキ9を充填してなるワイピング印刷層を設け、その上面に印刷層4を形成させる。次いで印刷層4に別途作成した表面樹脂層5を構成する樹脂フィルムを重ね合せ、接着樹脂層2に金属板1を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。加熱しながら加圧することにより、基材樹脂層3の印刷層4を表面樹脂層5に融着し、また接着樹脂層2を金属板1に融着して樹脂フィルム積層金属板10を作るものである。また、上記の熱ロールとしてエンボスロールを使用することにより、積層とエンボス加工を同時に実施することができ、表面樹脂層5の表面にエンボス凹部6を形成することができる。このようにして樹脂フィルム積層金属板10を作成すると、基材樹脂層3がエンボス加工性に優れるために鮮明なワイピング印刷が可能となる上に、基材樹脂層3の寸法安定性に優れるため、張力や熱に起因する伸縮変動を抑えることが可能となり、印刷柄とエンボス柄が同調した、高意匠性を有するエンボスフィルムとすることができます。上記の積層作業やエンボス加工などの工程は、従来のポリ塩化ビニル樹脂フィルムにおけるのと同様の設備で作業することが可能である。

【0039】また、上記のようにして本発明の樹脂フィルム積層金属板を作成する際に、鮮明なエンボス凹部を形成させるためには、基材樹脂層3または表面樹脂層5のエンボス加工において、樹脂フィルムを加熱し、エンボスロールを用いてエンボス凹部を形成させた後、1秒以内、好ましくは0.5秒以内に50°C以下まで冷却する必要がある。50°C以下まで冷却するのに1秒を超える時間を持つと、樹脂フィルムや樹脂フィルムと金属板を加熱し、エンボスロールで加圧してエンボス凹部を形成させた後に樹脂層の結晶化が進行し、加工性や耐水経時性などが不良となる。また、樹脂フィルムがエンボスロールと接触することによって冷却される速度は、700°C/秒以上であることが好ましい。冷却速度が700°C/秒未満であると形成されたエンボス凹部が回復して不鮮明となる。冷却速度は、径の異なるエンボスロールを用いて樹脂フィルムと接触するニップ長を変更したり、樹脂フィルムや金属板の搬送経路においてエンボスロールの前後の少なくとも一方に可動ガイドロールを設けて樹脂フィルムや金属板の搬送方向を変えることにより、樹脂フィルムや金属板がエンボスロールに接触する長さを変えることにより、変えることができる。

【0040】図2に示す樹脂フィルム積層金属板10は、次のようにして作成することができる。すなわち、図1に示した樹脂フィルム積層金属板10の4層樹脂フィルムの場合と同様にして、接着樹脂層2を構成する樹脂と基材樹脂層3を構成する樹脂を共押出しし、基材樹

脂層3にエンボス凹部6を形成させた2層フィルムを製膜する。引き続き図1の4層樹脂フィルムの場合と同様にして、前記基材樹脂層3のエンボス凹部6にインキ9を充填してなるワイピング印刷層を設け、その上面にベタ印刷層4aを、次いで絵柄印刷層4bを形成させる。次いで絵柄印刷層4bに別途作成した表面樹脂層5を構成する樹脂フィルムを重ね合わせ、接着樹脂層2に金属板1を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。また、上記の熱ロールとして表面を鏡面仕上げしたロールを使用することにより、積層と鏡面加工を同時に実施することができ、表面樹脂層5の表面を鏡面仕上面7とすることができる。

【0041】図3に示す樹脂フィルム積層金属板は、次のようにして作成することができる。すなわち、基材樹脂層3を構成する樹脂をTダイからエンボス加工を施したキャスティングロール面に押出して片面にエンボス凹部6を有する基材樹脂層3の单層フィルムを製膜する。引き続き、前記基材樹脂層3のエンボス凹部6にインキ9を充填してなるワイピング印刷層を設け、その上面にベタ印刷層4aを、次いで絵柄印刷層4bを形成させる。次いで、絵柄印刷層4bに別途作成した表面樹脂層5を構成する樹脂フィルムを重ね合わせ、基材樹脂層3に金属板1を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。

【0042】図4に示す樹脂フィルム積層金属板は、次のようにして作成することができる。すなわち、接着樹脂層2を構成する樹脂と基材樹脂層3を構成する樹脂を共押出しし、2層フィルムを製膜する。次いで、基材樹脂層3に別途作成した表面樹脂層5を構成する樹脂フィルムを重ね合わせ、接着樹脂層2に金属板1を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。この時、熱ロールとしてエンボスロールを使用することにより、積層とエンボス加工を同時に実施し、表面樹脂層5の表面にエンボス凹部6を形成する。次いでエンボス加工を施した表面樹脂層5の表面に、エンボス凹部6を消失させない程度に艶調整層8を構成する樹脂を塗布し乾燥し、艶調整層8を形成させる。

【0043】図5に示す樹脂フィルム積層金属板は、次のようにして作成することができる。すなわち、基材樹脂層3を構成する樹脂をTダイからエンボス加工を施したキャスティングロール面に押出して片面にエンボス凹部6を有する基材樹脂層3の单層フィルムを製膜する。引き続き前記基材樹脂層3のエンボス凹部6にインキ9を充填してなるワイピング印刷層を設け、ワイピング印刷層に別途作成した表面樹脂層5を構成する樹脂フィルムを重ね合わせ、接着樹脂層2に金属板1を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに

熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。

【0044】図6に示す樹脂フィルム積層金属板は、次のようにして作成することができる。すなわち、接着樹脂層2を構成する樹脂と基材樹脂層3を構成する樹脂を共押出しし、2層フィルムを製膜する。次いで、接着樹脂層2に金属板1を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。この時、熱ロールとしてエンボスロールを使用することにより、積層とエンボス加工を同時に実施し、基材樹脂層3の表面にエンボス凹部6を形成する。

【0045】図7に示す樹脂フィルム積層金属板は、次のようにして作成することができる。すなわち、接着樹脂層2を構成する樹脂と基材樹脂層3を構成する樹脂を共押出しし、2層フィルムを製膜する。次いで、接着樹脂層2に金属板1を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。この時、熱ロールとして表面を鏡面仕上げしたロールを使用することにより、積層と鏡面加工を同時に実施することができ、基材樹脂層3の表面を鏡面仕上面7とすることができる。

【0046】図8に示す樹脂フィルム積層金属板は、図6に示す金属板のエンボス加工を施した表面に、エンボス凹部6を消失させない程度に艶調整層8を構成する樹脂を塗布し乾燥し、艶調整層8を形成されることにより得られる。

【0047】図9に示す樹脂フィルム積層金属板は、基材樹脂層3を構成する樹脂と表面樹脂層5を構成する樹脂を共押出しし、2層フィルムを製膜する。一方、金属板1の片面に接着剤12を塗布し乾燥させる。次いで、2層フィルムの基材樹脂層3と金属板1の接着剤12を塗布した面を重ね合わせ、1対の熱ロール間に通して挟み付けて圧着するとともに熱融着して積層し、樹脂フィルム積層金属板10を製造する。以上のいずれかのようにして、本発明の樹脂フィルム積層金属板を得ることができる。

【0048】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1～5と比較例1～3) クリーム色顔料を20重量%混練した、表1と表2の実施例1～5と比較例1～3に示した基材樹脂層用のポリブチレンテレフタレート(PBT)と、表1と表2の実施例1～5と比較例1～3に示した接着樹脂層用のエチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合樹脂(エチレンイソフタレート:15モル%、PETI15)をそれぞれ加熱溶融し、Tダイから共押出しし、エンボス加工を施したキャスティングロール上にPBTが当接するように押出し、片面にエンボス凹部を有する厚さ:60μmのPBT

Tと厚さ：20μmのPET I 15からなる8種類の2層フィルムを作成した。

【0049】次いで、これらの2層樹脂フィルムのエンボス凹部を有する面に2液硬化型ウレタン系着色インキをロールコート法により塗工した後、ドクターブレードでエンボス凹部以外の部分に付着している着色インキをワイピングで除去した後、エンボス凹部内部に充填された着色インキを固化させ、ワイピング印刷フィルムとした。次いでこれらの2層フィルムのワイピング印刷面にニトロセルロースーアルキド系インキを用い、ベタ印刷層と絵柄印刷層をグラビア輪転機によりインラインにて印刷した。

【0050】また別途、実施例1～3と比較例1～2の基材樹脂層と同一のPBTを加熱溶融し、Tダイから押し出し厚さ：60μmの表面樹脂層用のPBTフィルムを作成した。そして、これらの8種類の2層フィルムの印刷面にそれぞれ、PBTフィルムを重ね合わせ、2層フィルムのPET I 15面に、片面にポリエステル系接着剤を10g/m²の塗布量した厚さ0.5mmの電気亜鉛めっき鋼板（亜鉛めっき量：10g/m²、化成処理はCrとして40mg/m²付着させたクロメート処理を行った）の接着剤塗布面を重ね合わせ、片方がエンボス加工を施したエンボスロールである1対の加圧ロールを用いて挟み付け、加熱しながら加圧し、最上層となるPBTフィルム表面にエンボス凹部を刻設するとともに、フィルムを電気亜鉛めっき鋼板に加熱圧接した後急冷し、実施例1～5と比較例1～3の樹脂フィルム積層金属板とした。

【0051】圧接条件としては、送り速度：20m/m inで樹脂フィルム及び電気亜鉛めっき鋼板を搬送しながら接着圧力：1.5MPaを負荷し、加圧ロールの加熱温度：180～210°C、電気亜鉛めっき鋼板の加熱温度：200～240°C、積層後50°C以下の冷却時間：0.3～1.5秒の範囲の条件で、表1に示す基材樹脂層のラマン分光分析測定の半価幅の値(1713cm⁻¹)が得られるように調整した。

【0052】(実施例6～9)クリーム色顔料を20重量%、およびアイオノマーを表1と表2の実施例6～9に示した量だけ混練した、基材樹脂層用のPBTを加熱溶融し、Tダイから押し出し、4種類の厚さ：60μmの单層フィルムを作成した。次いで、これらの单層フィルムの片面にニトロセルロースーアルキド系インキを用い、ベタ印刷層をグラビア輪転機によりインラインにて印刷した。

【0053】また別途、実施例6に用いる表面樹脂層として市販のポリエチレンテレフタレートの二軸延伸フィルム（厚さ：60μm）を準備し、実施例7～9に用いる表面樹脂層としてエチレンテレフタレートーエチレンイソフタレート共重合樹脂（エチレンイソフタレート：12モル%、PET I 12）、ブチレンテレフタレート

ーブチレンイソフタレート共重合樹脂（ブチレンイソフタレート：15モル%、PBT I 15）、およびポリトリメチレンテレフタレートをそれぞれ加熱溶融し、Tダイから押し出し、厚さ：60μmの表面樹脂層用のフィルムを作成した。

【0054】そしてこれらの4種類の单層のPBTフィルムの印刷面にそれぞれ、実施例6～9の表面樹脂層用のフィルムを重ね合わせ、单層のPBTフィルム面に、厚さ0.5mmの電気亜鉛ー55%アルミ合金めっき鋼板（めっき量：350g/m²、化成処理はCrとして40mg/m²付着させたクロメート処理を行った）を重ね合わせ、片方が鏡面仕上げを施した鏡面ロールである1対の加圧ロールを用いて挟み付け、加熱しながら加圧し、最上層となる実施例6～9の表面樹脂層のそれらの表面を鏡面仕上げとともに、フィルムを電気亜鉛ーアルミ合金めっき鋼板に加熱圧接した後急冷し、実施例6～9の樹脂フィルム積層金属板とした。

【0055】圧接条件としては、送り速度：20m/m inで樹脂フィルム及び電気亜鉛ーアルミ合金めっき鋼板を搬送しながら接着圧力：1.5MPaを負荷し、加圧ロールの加熱温度：180～250°C、電気亜鉛めっき鋼板の加熱温度：230～280°C、積層後50°C以下までの冷却時間：0.7秒の範囲の条件で、表1と表2に示す基材樹脂層のラマン分光分析測定の半価幅の値(1713cm⁻¹)が得られるように調整した。

【0056】(実施例10～13)クリーム色顔料を20重量%混練した、表1と表2の実施例10～13に示した基材樹脂層用のポリブチレンテレフタレート(PBT)と、表1と表2の実施例10～13に示した接着樹脂層用のブチレンテレフタレートーブチレンイソフタレート共重合樹脂（ブチレンイソフタレート：20モル%、PBT I 20）をそれぞれ加熱溶融し、Tダイから共押し出し、エンボス加工を施したキャスティングロール上にPBTが当接するように押し出し、片面にエンボス凹部を有する厚さ：60μmのPBTと厚さ：20μmのPBT I 20からなる4種類の2層フィルムを作成した。

【0057】また別途、実施例10～13に用いる表面樹脂層として、それぞれ厚さ：60μmの市販のポリカーボネート(PC)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリアリレート(PAR)、ポリメタクリル酸メチルのフィルムを準備した。そしてこれらの4種類の2層フィルムにこれらの4種類の表面樹脂層用のフィルムを重ね合わせ、2層フィルム面に厚さ0.5mmのステンレス鋼板(SUS 430)を重ね合わせ、片方がエンボス加工を施したエンボスロールである1対の加圧ロールを用いて挟み付け、加熱しながら加圧し、最上層となる表面樹脂層用のフィルム表面にエンボス凹部を刻設するとともに、フィルムをSUSに加熱圧接した後急冷し、実施例10～13の樹脂フィルム積層金属板とし

た。

【0058】圧接条件としては、送り速度：20m/m inで樹脂フィルム及びSUSを搬送しながら接着圧力：1.5MPaを負荷し、加圧ロールの加熱温度：180～210°C、SUSの加熱温度：200～240°C、積層後50°C以下の冷却時間：0.7秒の範囲の条件で、表1と2に示す基材樹脂層のラマン分光分析測定の半価幅の値(1713cm⁻¹)が得られるよう調整した。

【0059】(実施例14) クリーム色顔料を20重量%、およびアイオノマーを10重量%混練した、基材樹脂層用のPBTを加熱溶融し、Tダイから押出し、厚さ：60μmの単層フィルムを作成した。また別途、表面樹脂層として実施例1～5と比較例1～3と同一のPBTを加熱溶融し、Tダイから押出し、厚さ：60μmの表面樹脂層用のフィルムを作成した。

【0060】そしてそれぞれのPBTフィルム同士を重ね合わせ、基材樹脂層のPBTフィルムに、厚さ0.5mmの電気亜鉛めっき鋼板(亜鉛めっき量：10g/m²、化成処理はCrとして40mg/m²付着させたクロメート処理を行った)を重ね合わせ、片方が鏡面仕上げを施した鏡面ロールである1対の加圧ロールを用いて挟み付け、加熱しながら加圧し、最上層となるPBTの表面を鏡面仕上げとともに、フィルムを電気亜鉛めっき鋼板に加熱圧接した後急冷し、実施例14の樹脂フィルム積層金属板とした。

【0061】圧接条件としては、送り速度：20m/m inで樹脂フィルム及び電気亜鉛めっき鋼板を搬送しながら接着圧力：1.5MPaを負荷し、加圧ロールの加熱温度：210°C、電気亜鉛めっき鋼板の加熱温度：210°C、積層後50°C以下の冷却時間：0.7秒の条件で圧接した。

【0062】(実施例15) クリーム色顔料を20重量%を混練した基材樹脂層用のPBTと、接着樹脂層用のPETI15をそれぞれ加熱溶融し、Tダイから共押し出しし、エンボス加工を施したキャスティングロール上にPBTが当接するように押出し、片面にエンボス凹部を有する厚さ：60μmのPBTと厚さ：20μmのPETI15からなる2層フィルムを作成した。さらに、こ

の2層フィルムのエンボス加工面に、2液硬化型ウレタン系艶調整用塗料を版深：30μmのグラビアロールにてコートした。

【0063】次いで、この2層フィルムのPETI15面に厚さ0.5mmの電気亜鉛めっき鋼板(亜鉛めっき量：20g/m²、化成処理はCrとして40mg/m²付着させたクロメート処理を行った)を重ね合わせ、1対の加圧ロールを用いて挟み付け、加熱しながら加圧して加熱圧接した後急冷し、実施例15の樹脂フィルム積層金属板とした。

【0064】圧接条件としては、送り速度：20m/m inで樹脂フィルム及び電気亜鉛めっき鋼板を搬送しながら接着圧力：1.5MPaを負荷し、加圧ロールの加熱温度：210°C、電気亜鉛めっき鋼板の加熱温度：240°C、積層後50°C以下の冷却時間：0.7秒の条件で圧接した。

【0065】(実施例16) クリーム色顔料を20重量%を混練した基材樹脂層用のPBTと、接着樹脂層用のPBTI20をそれぞれ加熱溶融し、Tダイから共押し出しし、鏡面加工を施したキャスティングロール上にPBTが当接するように押出し、片面にエンボス凹部を有する厚さ：60μmのPBTと厚さ：20μmのPBTI20からなる2層フィルムを作成した。

【0066】次いで、この2層フィルムのPBTI20面に厚さ0.5mmの電気亜鉛めっき鋼板(亜鉛めっき量：20g/m²、化成処理はCrとして40mg/m²付着させたクロメート処理を行った)を重ね合わせ、1対の加圧ロールを用いて挟み付け、加熱しながら加圧して加熱圧接した後急冷し、実施例16の樹脂フィルム積層金属板とした。

【0067】圧接条件としては、送り速度：20m/m inで樹脂フィルム及び電気亜鉛めっき鋼板を搬送しながら接着圧力：1.5MPaを負荷し、加圧ロールの加熱温度：210°C、電気亜鉛めっき鋼板の加熱温度：210°C、積層後50°C以下の冷却時間：0.7秒の条件で圧接した。

【0068】

【表1】

実施例 または 比較例	接着剤 (種類)	接着 樹脂層 種類	基材樹脂層 (PBT)					表面 仕上	
			IV 値	ラマンスペクトル 半価幅 (cm ⁻¹)		アオノマ (wt %)	リバッ グ印刷 層		
				金属板側	表面側				
比較例1	PES系	PETI15	1.5	18.2	16.5	—	有	—	
実施例1	PES系	PETI15	1.5	20.1	18.0	—	有	—	
実施例2	PES系	PETI15	1.5	22.1	20.7	—	有	—	
実施例3	PES系	PETI15	1.5	23.4	23.5	—	有	—	
比較例2	PES系	PETI15	1.5	25.0	25.1	—	有	—	
比較例3	PES系	PETI15	0.8	20.2	19.9	—	有	—	
実施例4	PES系	PETI15	1.0	20.0	21.2	—	有	—	
実施例5	PES系	PETI15	2.0	20.3	19.6	—	有	—	
実施例6	—	—	1.2	20.3	19.9	1	—	—	
実施例7	—	—	1.2	20.1	20.3	10	—	—	
実施例8	—	—	1.2	20.1	19.8	20	—	—	
実施例9	—	—	1.2	20.0	19.9	50	—	—	
実施例10	—	PBTI20	1.2	20.3	18.2	—	—	—	
実施例11	—	PBTI20	1.2	20.1	18.6	—	—	—	
実施例12	—	PBTI20	1.2	21.0	19.2	—	—	—	
実施例13	—	PBTI20	1.2	20.5	18.5	—	—	—	
実施例14	—	—	1.2	20.7	19.9	10	—	—	
実施例15	—	PETI15	1.2	20.0	19.6	—	—	エンボス	
実施例16	—	PBTI20	1.2	20.1	18.8	—	—	鏡面	

注) PES系: ポリエチル系接着剤、PETI15: エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート(15モル%)共重合樹脂、PBTI20: アセチレンテレフタレート-ブチレンイソフタレート(20モル%)共重合樹脂、PBT: ポリブチレンテレフタレート、PETBO: 二軸配向ポリエチレンテレフタレート、PTMT: ポリトリメチレンテレフタレート、PC: ポリカーボネート、PEN: ポリエチレンナフタレート、PAR: ポリアリレート、PMM: ポリメタクリル酸メチル

実施例 または 比較例	印刷層	表面樹脂層			積層後冷 却までの 時間 (秒)
		種類	表面 仕上	艶調整 層	
比較例1	ペタト絵柄	PBT	エンボス	—	0.3
実施例1	ペタ+絵柄	PBT	エンボス	—	0.3
実施例2	ペタト絵柄	PBT	エンボス	—	0.5
実施例3	ペタト絵柄	PBT	エンボス	—	1.0
比較例2	ペタト絵柄	PBT	エンボス	—	1.5
比較例3	ペタ+絵柄	PBT	エンボス	—	0.7
実施例4	ペタ+絵柄	PBT	エンボス	—	0.7
実施例5	ペタト絵柄	PBT	エンボス	—	0.7
実施例6	ペタ	PETBO	鏡面	—	0.7
実施例7	ペタ	PETI12	鏡面	—	0.7
実施例8	ペタ	PETI15	鏡面	—	0.7
実施例9	ペタ	PTMT	鏡面	—	0.7
実施例10	—	PC	エンボス	有	0.7
実施例11	—	PEN	エンボス	有	0.7
実施例12	—	PAR	エンボス	有	0.7
実施例13	—	PMM	エンボス	有	0.7
実施例14	—	PBT	鏡面	—	0.7
実施例15	—	—	—	—	0.7
実施例16	—	—	—	—	0.7

注) PES系: ポリエチル系接着剤、PETI15: エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート(15モル%)共重合樹脂、PBTI20: エチレンテレフタレート-ブチレンイソフタレート(20モル%)共重合樹脂、PBT: ポリブチレンテレフタレート、PETBO: 二軸配向ポリエチレンテレフタレート、PTMT: ポリトリメチレンテレフタレート、PC: ポリカーボネート、PEN: ポリエチレンナフタレート、PAR: ポリアリレート、PMM: ポリメタクリル酸メチル

【0070】(試料の特性評価) 実施例1～16と比較例1～3で作成した樹脂フィルム積層金属板を、下記の特性について評価した。

[基材樹脂層のラマン分光分析] 実施例1～16と比較例1～3の樹脂フィルム積層金属板の厚さ方向の断面をエメリーペーパーを用いて#2000まで研磨した後、基材樹脂層のPBTについて、金属板側から最表層側に向かって5μm以内を金属板側とし、最表層側から金属板側に向かって5μm以内を表面側として、それぞれこれらの部分にアルゴンレーザー光を照射し、1713cm⁻¹におけるラマン散乱光のピークを、ラマン分光分析装置(日本電子(株)製顕微ラマン分光システム[JRS-SYSTEM 3000])を用いて測定した。次いで得られたスペクトルを解析ソフトウェア(日本電子

(株) 製解析ソフトウェア: WiRE [Windows Raman Environment])を用いて、バックグラウンドの除去を行った後、1713cm⁻¹のピークについて、GaussianとLorentzの混合関数を用いてフィッティングを行い、フィッティングされたカーブについて、その半価幅を測定した。

【0071】[加工密着性] 実施例1～16と比較例1～3の樹脂フィルム積層金属板にJIS Z 2248(金属材料曲げ試験方法)に準拠して、OT折り曲げ加工を施し、折り曲げ加工部のフィルムの表面を肉眼観察し、下記の4段階の基準で評価した。

- ◎: 折り曲げ部に割れは全く認められない。
- : 折り曲げ部の先端に微かな白色化が認められる。
- △: 折り曲げ部全体に白色化が認められる。

×：折り曲げ部にかなりの程度の割れが認められる。
上記の評点において、◎および○は使用上の問題はない。なお、この試験は10枚の試験片について実施した。

【0072】(エンボス加工性) 実施例1～16と比較例1～3の樹脂フィルム積層金属板のうち、最表面の樹脂フィルムにエンボス加工を施した試料について肉眼観察し、エンボス加工性を下記の4段階の基準で評価した。

◎：優秀、○：良好、△：やや不良、×：不良

なお、上記の評価基準は、ポリ塩化ビニル樹脂フィルムの表面粗さ($R_a : \mu m$)を東京精密社製SURFCOM表面粗さ計を用いてJIS B 0601に準拠して測定し、平均表面粗さが $4 \mu m$ である場合をエンボス加工性の合格基準とし、平均表面粗さが $4 \mu m$ のポリ塩化ビニル樹脂フィルムの表面を上回る外観を有するものを優秀(◎)、ポリ塩化ビニル樹脂フィルムの表面と同等以上の外観を有するものを良好(○)とし、ポリ塩化ビニル樹脂フィルムの表面と比べてやや劣るが実用上問題ない外観を有するものをやや不良(△)とし、エンボス加工が入らないものを不良(×)として、判定した。

【0073】(耐汚染性) 実施例1～16と比較例1～3の樹脂フィルム積層金属板の最表面の樹脂フィルム面に、黒色の油性マジックインキで描画し24時間放置した後、エタノールを含浸させた布で清拭し、樹脂フィルム面に残存するマジックインキの程度を肉眼観察し、下記の基準で評価した。

◎：マジックインキは全く認められない。

○：実用上問題ない程度の極くわずかなマジックインキの残存が認められる。

△：実用上問題となる程度のわずかなマジックインキの残存が認められる。

×：かなりの程度にマジックインキの残存が認められる。

【0074】(耐溶剤性) 実施例1～16と比較例1～

3の樹脂フィルム積層金属板の最表面の樹脂フィルム面に、メチルエチルケトンを含浸させたスポンジを載せ、24時間放置した後、フィルム表面の変色および膨れの発生の程度を肉眼観察し、下記の基準で評価した。

◎：変色および膨れの発生は全く認められない。

○：実用上問題ない程度の極くわずかな変色または膨れの発生が認められる。

△：実用上問題となる程度のわずかな変色または膨れの発生が認められる。

×：かなりの程度に変色および膨れが認められる。

【0075】(耐水劣化性) 本発明の樹脂フィルム積層金属板を高温多湿の状態で長時間経時させた場合(例えばユニットバスの内装材として用いた場合など)を想定し、長時間水と接した場合の樹脂フィルムの耐水劣化性をデュポン衝撃試験法で評価した。実施例1～16と比較例1～3の樹脂フィルム積層金属板から $60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の大きさの試験片を切り出し、 $38 \pm 2^\circ\text{C}$ の温度に保持された脱塩水中に1カ月間浸漬した後室温で乾燥し、デュポン衝撃試験機を用い、JIS K 5400に準拠した条件(衝撃部の大きさ $1/2 \text{ inch} \phi$ 、重さ1kg、落下高さ50cm)で衝撃を負荷した。衝撃を負荷した後の樹脂フィルムの状態を肉眼観察し、下記の5段階で評価した。

◎：樹脂フィルムに割れが認められない。

○：樹脂フィルムの一部に細かい割れが認められる。

△：樹脂フィルムのエンボス加工部全体に細かい割れが認められる。

×：樹脂フィルムのエンボス加工部全体に大きな割れが認められる。

××：樹脂フィルム全体に割れが著しい。

上記の評点において、◎および○は使用上の問題はない。なお、この試験は10枚の試験片について実施した。これらの樹脂フィルムの特性評価を表3に示す。

【0076】

【表3】

実施例 または 比較例	特性評価結果				
	加工密着性	エンボス加工性	耐汚染性	耐溶剤性	耐水劣化性
比較例1	△	△	○	○	○
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎
比較例2	◎	×	△	△	△
比較例3	◎	◎	◎	△	△
実施例4	○	◎	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	◎	-	◎	◎	◎
実施例7	◎	-	◎	◎	◎
実施例8	◎	-	◎	◎	◎
実施例9	◎	-	◎	◎	◎
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	◎	◎	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	◎	-	◎	◎	◎
実施例15	◎	◎	◎	◎	◎
実施例16	◎	-	◎	◎	◎

【0077】表3に示すように、本発明の樹脂フィルム積層金属板は、加工密着性、エンボス加工性、耐汚染性、耐溶剤性、耐水劣化性のいずれにおいても優れた特性を示す。

【0078】

【発明の効果】本発明の樹脂フィルム積層金属板は、多層樹脂フィルムの基材樹脂層、特に結晶化速度の大きいポリブチレンテレフタレート層の結晶化度を、微小部分の物性の評価が可能なラマン分光分析法を用い、 1713cm^{-1} におけるラマンスペクトルの強度（半価幅）とポリブチレンテレフタレートの結晶化度の相関性に基づいて、金属板に積層した後の多層フィルムのポリブチレンテレフタレート層の厚さ方向において、金属板側および最表面側の微小部分のラマンスペクトルの強度で表される樹脂層の結晶化度を好適範囲になるように、基材樹脂層としてポリブチレンテレフタレート層を含む多層樹脂フィルムを金属板に積層してなる樹脂フィルム積層金属板であり、加工密着性、エンボス加工性、耐汚染性、耐溶剤性、耐水劣化性のいずれにおいても優れた特性を示す。また、従来のポリ塩化ビニル樹脂フィルムと同様の製造方法および製造条件で化粧フィルムが得られるために、新規設備の増設や設備の改造などの設備投資

を必要とせず、従来のポリ塩化ビニル樹脂フィルムと同様の、印刷柄とエンボス柄が同調した意匠性に優れた絵柄模様を表現することができる。さらに、基材樹脂層や表面保護層を構成する樹脂中に可塑剤を含有していないために、可塑剤のブリードによる表面汚染などの問題が生じることなく、耐汚染性、耐溶剤性、耐水性などの表面物性に優れている。またさらに、焼却廃棄する際に、塩化水素ガスのような有毒ガスの発生がないため、環境を汚染する心配もなく環境保全性においても優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂フィルム積層板の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す概略断面図である。

【図5】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す概略断面図である。

【図6】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す

概略断面図である。

【図7】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す概略断面図である。

【図8】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す概略断面図である。

【図9】本発明の樹脂フィルム積層板の他の一例を示す概略断面図である。

【図10】ポリブチレンテレフタレートのラマン分光分析の測定結果の一例を示すダイヤグラムである。

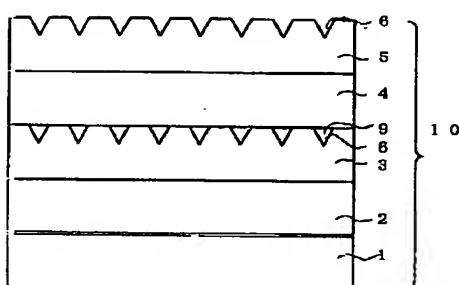
【図11】ポリブチレンテレフタレートのラマン分光分析による半価幅と結晶化度の関係を示すダイヤグラムである。

【図12】金属板に積層したポリブチレンテレフタレートフィルムの厚さ方向のラマン分光分析による半価幅の測定結果を示すダイヤグラムである。

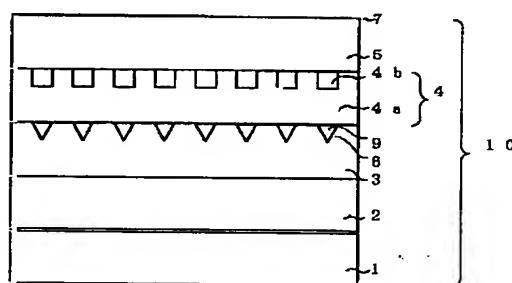
【符号の説明】

- 1 . . . 金属板
- 2 . . . 接着樹脂層
- 3 . . . 基材樹脂層
- 4 . . . 印刷層
- 4 a . . . ベタ印刷層
- 4 b . . . 絵柄印刷層
- 5 . . . 表面樹脂層
- 6 . . . エンボス凹部
- 7 . . . 鏡面仕上面
- 8 . . . 艶調整層
- 9 . . . インキ
- 10 . . . 樹脂フィルム積層板
- 12 . . . 接着剤

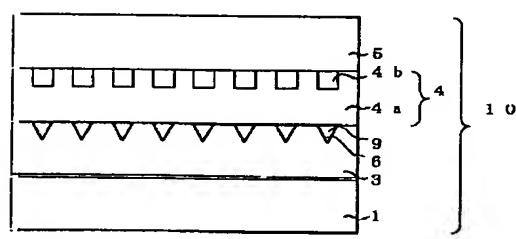
【図1】



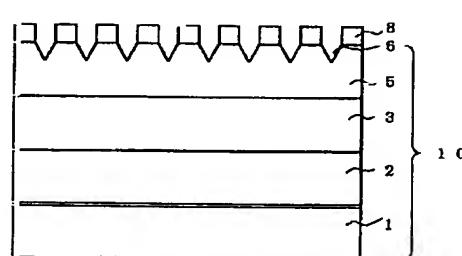
【図2】



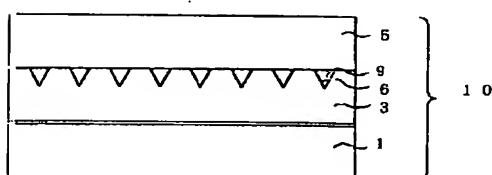
【図3】



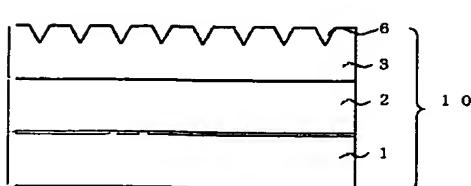
【図4】



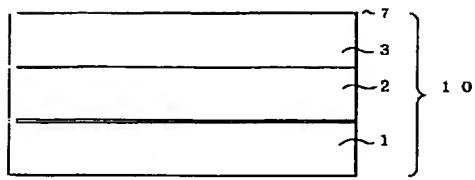
【図5】



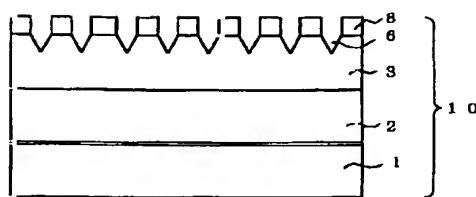
【図6】



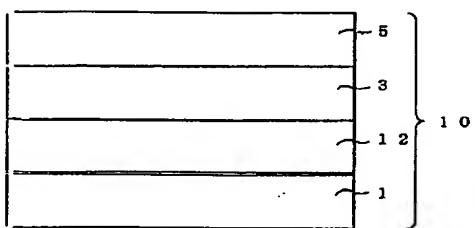
【図7】



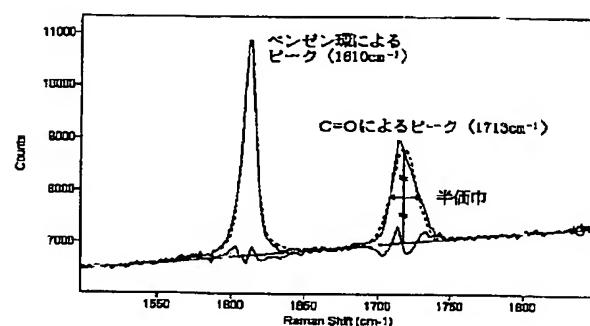
【図8】



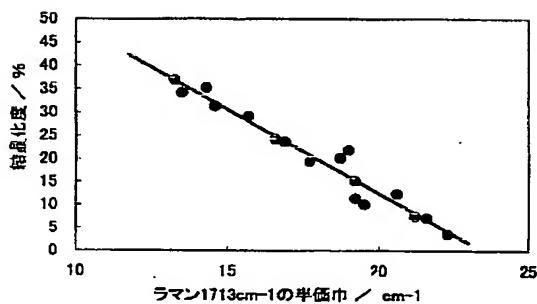
【図9】



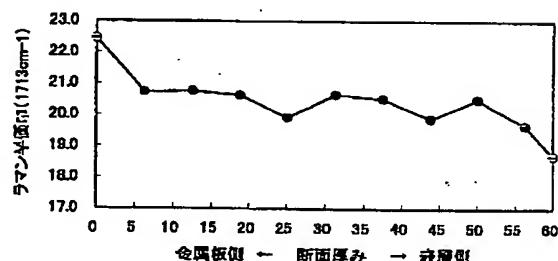
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
B 29 L 7:00
9:00

識別記号

F I
B 29 L 7:00
9:00

(参考)

(72) 発明者 逸見 勇介
山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
鉄株式会社技術研究所内

(17) 102-225186 (P2002-225186A)

Fターム(参考) 4F100 AB01C AB03C AB04C AB10C
AB18C AB32C AK01A AK25A
AK41A AK42A AK42B AK42K
AK43A AK45A AK70B AK70G
AL05B AR00D AR00E BA03
BA04 BA05 BA07 BA10A
BA10C CB00 DD07A DD09B
EJ39A EJ39B GB08 GB48
GB81 HB00D HB31D JA06B
JA20B JB01 JB07 JK06
JK15B JL01 JL06 JL10B
JL16 JN26E YY00B
4F209 AA21 AA25 AD03 AD08 AF01
AG01 AG03 PA03 PB02 PC05
PG12 PN04 PW43